

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-124146

(43) 公開日 平成5年(1993)5月21日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 7/02	1 0 3	7188-4F		
27/18	C	6122-4F		
27/28	1 0 2	6122-4F		
B 6 5 D 65/14		9028-3E		

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平3-317423	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成3年(1991)11月5日	(72) 発明者	山本 晃市 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会 社大分研究所内
		(72) 発明者	南寿 隆雄 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会 社大分研究所内
		(72) 発明者	村上 新一 東京都港区芝大門一丁目13番9号昭和電工 株式会社本社内
		(74) 代理人	弁理士 菊地 精一

(54) 【発明の名称】 ガスバリアフィルム

(57) 【要約】

【目的】 基材フィルムと接着層を介しポリオレフィン層を有する積層フィルムにおいて、防曇剤の接着層への移行による層間接着強度の低下を防止し、ガスバリア性、防曇性、ヒートシール性に優れた食品包装用フィルムを提供する。

【構成】 基材フィルムの一の面に接着剤層を設け、該接着剤層を介してエチレン-酢酸ビニル共重合体酸化物層を含むポリオレフィンフィルム層を積層し、該ポリオレフィンフィルム層のポリオレフィン層を介して非イオン性界面活性剤を混練したポリオレフィン層を積層したガスバリアフィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材フィルムの一の面に接着剤層を設け、該接着剤層を介してエチレン-酢酸ビニル共重合体鹼化物層を有するポリオレフィンフィルム層を積層し、該ポリオレフィン層を介して非イオン性界面活性剤を0.1～5重量%混練したポリオレフィン層を積層したことを特徴とする防曇性に優れたガスバリアフィルム。

【請求項2】 エチレン-酢酸ビニル共重合体鹼化物層を有するポリオレフィンフィルム層の接着剤層として、不飽和カルボン酸またはその無水物によりグラフト変性したポリオレフィン樹脂を積層した請求項1記載の防曇性に優れたガスバリアフィルム。

【請求項3】 非イオン性界面活性剤がソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレン、オキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテルの一種または二種以上の混合物である請求項1記載の防曇性に優れたガスバリアフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ガスバリア性、防曇性に優れた食品包装用フィルムに関し、詳しくは基材フィルムと防曇層の間に接着層を含む積層フィルムにおいて、防曇剤の接着剤層への移行による層間接着強度の低下を防止した、ガスバリア性、防曇性、ヒートシール性に優れた食品包装用フィルムに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年食品の酸化防止、変質防止のために、ガスバリア性に優れたフィルムを用いたガス置換包装が盛んに行われるようになってきた。これらのガスバリア性に優れたフィルムとしては機械的特性、ヒートシール性を考慮し、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)を塗布したKコートフィルム等のガスバリア性に優れた基材フィルムとポリオレフィン系樹脂を積層したものが一般に用いられる。これら積層フィルムはウレタン系、アクリル系等のいわゆるドライラミネート接着剤を用いたドライラミネーション成形法、有機チタン系やポリエチレンイミン系、イソシアネート系のアンカーコート剤を下塗りし、低密度ポリエチレン等を高温で押出し積層する押出ラミネーション成形法、共押出ラミネーション成形法等によって積層されている。

【0003】 しかし、これらの包装用フィルムは、被包装物が含水性の場合や水分が付着している場合には、包装したフィルム内面に水滴による曇りが生じる。このような包装は外観上不透明となり商品としての価値を低下させてしまう。これはヒートシーラントとして用いられたポリオレフィン系樹脂が一般に疎水性樹脂である為、

包装袋内が多湿状態の雰囲気であるときや冷凍、冷蔵保存する温度によって、包装袋内の水蒸気圧が飽和水蒸気圧に等しくなると、すなわち露点に達するときの温度を境にして水蒸気の凝縮が生じ、この水分がフィルム表面を均一に濡さず、細かな水滴として袋内面に付着するために起こるものである。

【0004】 包装袋内部が露点以下となっても微小水滴付着による曇りを防止する方法としては、以下に示す方法が提案されている。

(1) 包装袋内部に親水性高分子化合物の皮膜層を塗布、貼合等の方法で設け、この層に水分を吸着させる方法。

(2) 撥水性高分子化合物の皮膜層を塗布、貼合等の方法で設け、水との接触角をできるだけ大きくして、水滴とせず、水滴の付着がない皮膜を形成する方法。

(3) ポリオレフィン系樹脂表面を親水化処理し、水との接触角をできるだけ小さくすることで水滴を成長させずに水膜とする方法。

【0005】 しかし、(1)の方法に関しては、ポリビニルアルコール樹脂、ポリアクリル酸メチル、セルロース・アセテート等が知られているが、このような親水性高分子化合物はポリオレフィン樹脂との接着性に劣り、ヒートシール面の剥離の問題があり使用できない。

(2)の方法に関しては、ポリフッ化ビニリデン樹脂が知られているが、この樹脂はポリオレフィン樹脂よりも、ヒートシール特性や成形性に劣る等の問題があり有効でない。(3)の方法に関しては、ポリオレフィン樹脂と比較的相溶性のよい非イオン性界面活性剤を混練し成膜するかあるいは非イオン界面活性剤を袋内面にコーティングする方法が一般的であり、一部の用途では実用化されている。これらの方法のうちコーティングによる方法は、防曇性の持続性に問題を有している為混練による方法が好ましい。

【0006】 このようにガスバリア性および防曇性に優れた包装用フィルムを得る方法としてはKコートフィルム等のガスバリア性に優れた基材フィルムの一の方に接着剤またはアンカーコート剤等の接着層を設け、該接着層を介して非イオン性界面活性剤を混練したポリオレフィン層を積層するのが一般的である。しかし、この場合には界面活性剤の接着剤面へのブリードアウトにより接着剤の接着効果が阻害され基材フィルムとの貼合に悪影響を及ぼし、接着強度が低下し、このためシール強度が低下するという問題点を有している。

【0007】 更に、これらの問題を解決する方法として基材フィルムと防曇性フィルムの間にポリオレフィン層を設け防曇剤の接着剤層への移行を防ぐ方法が提案されている。(特公昭60-34460号)しかし、この方法では短期間は防曇剤の移行による接着強度の低下を防止できても、最終的には防曇剤が接着剤層まで達し接着強度は低下してしまうのが実状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ガスバリア性および防曇性に優れ且つ防曇剤の接着剤層への移行による層間接着の低下、ヒートシール強度の経時的な低下という問題のない積層フィルムの開発を目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の従来の積層フィルムの問題点を解消し、層間接着強度、ヒートシール強度、ガスバリア性に優れた防曇性フィルムを開発すべく鋭意研究を重ねた。その結果、基材フィルムと非イオン性界面活性剤を混練したポリオレフィンの間に非イオン性界面活性剤の移行による層間接着強度の低下を防止する層としてエチレン-酢酸ビニル共重合体酸化物（以下EVOHと呼ぶ）層を含むポリオレフィンフィルムを介在させた積層フィルムが上記目的に適うフィルムであることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち本発明は、基材フィルムの一方向の面に接着剤層を設け、該接着剤層を介してEVOH層を有するポリオレフィンフィルム層を積層し、該ポリオレフィン層を介して非イオン性界面活性剤を0.1~5重量%混練したポリオレフィン層を積層したことを特徴とする防曇性に優れたガスバリアフィルムを提供するものである。

【0011】本発明においてEVOH層を含むポリオレフィンフィルム層としては、ポリオレフィン樹脂層をP1、P2、EVOH樹脂層をE、接着性樹脂層をB1、B2とするとP1/B1/E/B2/P2、P1/B1/E/B1/P1、B1/E/B1/P1、B1/E/B1などの層構成を有するものを使用することができる。これらフィルム積層体は、Tダイ法あるいはインフレーション法の共押出成形によって成膜される。上記目的を達成させるためには該フィルムの厚さは10~50μm、好ましくは15~30μm程度の厚さが必要である。EVOH層の厚さは必要なガスバリア性のレベルによって任意に設定することができる。但し、1μmより薄くなると非イオン性界面活性剤の移行を防止する効果が弱くなり、非イオン性界面活性剤の添加量によっては基材フィルムとの接着強度が経時的に低下する。

【0012】上記EVOHとしてはエチレン含有量15~60モル%、酢酸ビニル成分の酸化度90モル%以上の組成を有するものが用いられる。エチレン含有量15モル%未満では熔融成形性が低下し、60モル%を越えるときはガスバリア性が低下する。また、酢酸ビニル成分の酸化度が90%未満の場合もガスバリア性が低下する。好ましくはエチレン含有量25~50モル%、酸化度96%以上のEVOHが好ましい。

【0013】EVOH層を含むポリオレフィンフィルム層に用いる接着性樹脂としては不飽和カルボン酸またはその無水物（無水マレイン酸など）をグラフト変性した公知のポリオレフィン系樹脂の使用が好ましい。

【0014】また、EVOH層を含むポリオレフィンフィルム層のポリオレフィン樹脂（接着性樹脂としても使用できる。）としては低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンα-オレフィン共重合体あるいは上記各樹脂に不飽和カルボン酸またはその無水物（無水マレイン酸など）をグラフト変性した樹脂あるいはエチレンと不飽和カルボン酸またはその無水物を共重合させた樹脂あるいはアイオノマー樹脂等の各樹脂が適用できる。

【0015】基材フィルムとしては、延伸ポリプロピレン、未延伸ポリプロピレン、延伸ポリエチレンテレフタレート、未延伸ポリエチレンテレフタレート、延伸ポリアミド、未延伸ポリアミド、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、セロハン等が用いられる。これらフィルムは任意の厚さのものが適用されるが、通常の包装用としては10~100μm程度のものが用いられる。また、必要に応じて印刷されて使用される。なお、EVOH層を含むポリオレフィン層の外側のポリオレフィン層を非イオン性界面活性剤を混練したポリオレフィン層より高融点のものを少し厚めのものとすれば、このポリオレフィン層を基材フィルムとして積層しても良い。

【0016】非イオン性界面活性剤を混練したポリオレフィン層に用いられる非イオン性界面活性剤としてはソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレン、オキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテルの一種または二種以上の混合物が適用できる。

【0017】一方、上記非イオン性界面活性剤を混練すべきポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンα-オレフィン共重合体あるいは上記各樹脂に不飽和カルボン酸またはその無水物（無水マレイン酸など）をグラフト変性した樹脂あるいはエチレンと不飽和カルボン酸またはその無水物を共重合させた樹脂あるいはアイオノマー樹脂等の各樹脂が適用できる。

【0018】本発明において非イオン性界面活性剤を混練したポリオレフィン層中の非イオン性界面活性剤の配合率を0.1~5重量%としたのは、0.1重量%未満では防曇性の効果が期待できず、5重量%を超えた場合には、非イオン性界面活性剤の過度のブリードによりフィルムにべと付きが生じ、成膜後の製袋時におけるヒートシール性等に悪影響を及ぼすという問題が生じるからである。非イオン性界面活性剤の混合方法は、あらかじめバンバリーミキサー等でポリオレフィン樹脂とメルトブレンドし、マスターバッチ化したものを所定の混合比

5

にする方法、あるいは、ポリオレフィンとの直接混合方式のどちらでもかまわない。

【0019】基材フィルムにEVOH層を含むポリオレフィンフィルム層を積層する方法としては、通常公知のドライラミネート接着剤を使用したドライラミネーション成形法によって積層する。

【0020】非イオン性界面活性剤を混練したポリオレフィン層をEVOH層を含むポリオレフィンフィルム層に積層するには押出ラミネーションにより積層することができる。

【0021】

【作用】本発明のガスバリアフィルムは、防曇層と基材フィルムの間にEVOH層を含むポリオレフィン層を介在させることにより、防曇剤の接着層への移行を防止し、長期にわたって層間接着強度の低下がなく、ヒートシール性、防曇性、ガスバリア性に優れる等の優れた特徴を有するフィルムである。

【0022】

【実施例】次に本発明を、実施例及び比較例によりさらに詳しく説明する。ヒートシール強度及び防曇性および酸素ガス透過性の評価は次の試験方法にて実施した。

【0023】〔ヒートシール強度の測定〕

試験片の作成

テスター産業社製ヒートシール試験機にて積層フィルムの防曇剤を混合した層同志をJIS Z-1526に記載の手順にて温度140℃、シール圧2kg/cm<sup>2</sup>、時間1秒でヒートシールし、15mm幅にカットし試験片とした。

ヒートシール強度の測定

TOYO MEASURING INSTRUMENT S社製テンシロン、UTM IIIを用いて、ヒートシールした部分を中央にして180度の方向に開いて(T型剥離)その両端を引張速度300mm/minで引っ張ってヒートシール強度を測定した。また、基材フィルムとポリオレフィン層の層間で剥離した場合には×印を、ポリオレフィン層の凝集破壊の場合は○印を数値の後に付した。更に長期にわたる性能評価としてフィルム成形2日後及び温度23℃、湿度65%の状態で保管された成形1ヶ月後、成形6ヶ月後の評価も行なった。

【0024】〔防曇性〕積層フィルムを23℃の水を入れた半径が5cmの円筒状の容器の上面に防曇剤を混合した層が下側となるようにして完全に密閉し、1℃に調整した冷蔵庫に入れ、1分経過後にフィルムの状態を目視により評価した。この時水滴等の付着により透明性が阻害されるものを×、透明性になら変化のないものを○で表わした。更に長期にわたる性能評価として、フィルム成形2日後直後及び温度23℃、湿度65%の状態で保管された成形1ヶ月後、6ヶ月後のフィルムについても評価を行なった。

【0025】〔酸素ガス透過性の測定〕MOCON社製酸素透過試験機OXTRAN10/50Aを用い、温度

6

23℃、相対湿度65%の条件にて酸素透過性を測定した。

【0026】(実施例1) 東芝機械社製のフィードブロックタイプの多層Tダイフィルム成形機にて、中心層に厚さ6μmのEVOH層(エチレン含有量 29モル%)を配し、その両側に各々厚さ4μmの接着性樹脂(無水マレイン酸をグラフト変性したポリエチレン系樹脂、昭和電工社製、アドテックスER)を配し、更にその両側に各々厚さ8μmの直鎖低密度ポリエチレン(昭和電工社製、ショウレックス、MI=2g/10分、密度=0.917g/cm<sup>3</sup>)を配したトータル厚み30μmの3種5層のフィルムを成膜した。このフィルムの一面に厚さ20μmの2軸延伸ポリプロピレンフィルムをウレタン系ドライラミネ用接着剤にてドライラミしたのち、他の面に防曇剤としてソルビタンモノラウレートを1.5重量%ブレンドした低密度ポリエチレン(昭和電工社製、ショウレックス、MI=8g/10分、密度=0.917g/cm<sup>3</sup>)をダイス温度310℃で押出ラミネート成形法により厚さ20μmとなるように積層した。以上のように成形して得られた積層フィルムは、基材フィルムとの接着性、製袋時のヒートシール性も良好であり、極めて酸素バリア性・防曇性の高いものであった。評価結果を表1に示す。

【0027】(実施例2) 実施例1における2軸延伸ポリプロピレンフィルムを厚さ12μmの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムに変更した以外は、実施例1と同様にして積層フィルムを得た。この積層フィルムを前述の評価方法によって評価したところ、基材フィルムとの接着性、製袋時のヒートシール性も良好であり、極めて酸素ガスバリア性および防曇性の高いものであった。評価結果を表1に示す。

【0028】(実施例3) 実施例1においてソルビタンモノラウレートの添加量を4重量%に変更した以外は、実施例1と同様にして積層フィルムを得た。この積層フィルムを前述の評価方法によって評価したところ、基材フィルムとの接着性、製袋時のヒートシール性も良好であり、極めて酸素バリア性および防曇性の高いものであった。評価結果を表1に示す。

【0029】(実施例4) 実施例1と同様にして中心層に厚さ2μmのEVOH層(エチレン含有量 29モル%)を配し、その両側に各々厚さ2μmの接着性樹脂(無水マレイン酸をグラフト変性したポリエチレン系樹脂、昭和電工社製、アドテックスER)を配し、更にその両側に各々厚さ7μmの直鎖低密度ポリエチレン(昭和電工社製、ショウレックス、MI=2g/10分、密度=0.917g/cm<sup>3</sup>)を配したトータル厚み20μmの3種5層のフィルムを成膜した。このEVOH層を含むポリオレフィンフィルム層を実施例1で用いた厚さ30μmの3種5層のフィルム層に変えて使用した以外は実施例3と同様にして積層フィルムを得た。評価結

果を表1に示す。

【0030】（比較例1）表面にPVDCを塗布した2軸延伸ポリプロピレンフィルム（KOP）のPVDC塗布面にイソシアネート系アンカーコート剤を塗布した後、防曇剤としてソルビタンモノラウレートを1.5重量%ブレンドした低密度ポリエチレン（昭和電工社製、ショウレックス、MI=8g/10分、密度=0.917g/cm<sup>3</sup>）をダイス温度310℃で押出ラミネート成形法により厚さ50μmとなるように積層した。この積層フィルムを前述の評価方法によって評価したところ、防曇性・酸素バリア性は比較的良好であったが、基材フィルムとの接着性が低く剥離評価では、剥離場所が基材フィルムとソルビタンモノラウレートを混入した層との層間剥離を起こした。評価結果を表1に示す。

【0031】（比較例2）比較例1と同様にKOPのPVDC塗布面にイソシアネート系アンカーコート剤を塗布した後、低密度ポリエチレン（昭和電工社製、ショウレックス、MI=8g/10分、密度=0.917g/cm<sup>3</sup>）及び防曇剤としてソルビタンモノラウレートを

1.5重量%ブレンドした低密度ポリエチレンをダイス温度310℃でそれぞれ30μm、20μmと順次押出ラミネート成形法により積層した。この積層フィルムを前述の評価方法によって評価したところ、成形後3日後の評価では防曇性・酸素バリア性・基材フィルムとの接着性とも比較的良好であったが、1ヶ月後の評価では基材フィルムとの接着性は著しく低下し、剥離評価では剥離場所が基材フィルム（KOP側）と低密度ポリエチレン層との層間剥離を起こした。評価結果を表1に示す。

10 【0032】（比較例3）KOPのPVDC塗布面にウレタン系ドライラミネート用接着剤を用いて厚さ30μmの低密度ポリエチレンフィルムを積層した後、実施例1と同様にして防曇剤としてソルビタンモノラウレートを1.5重量%ブレンドした低密度ポリエチレンを押出ラミネート成形法により厚さ20μmとなるように積層した。評価結果を表1に示す。

【0033】

【表1】

	評価項目	成形2日後	成形1ヶ月後	成形6ヶ月後
実施例1	防曇性能	○	○	○
	ヒートシール強度	3.1 (○)	3.1 (○)	3.1 (○)
	酸素透過性	2.1	2.1	2.1
実施例2	防曇性能	○	○	○
	ヒートシール強度	3.1 (○)	3.1 (○)	3.0 (○)
	酸素透過性	2.0	2.1	2.1
実施例3	防曇性能	○	○	○
	ヒートシール強度	3.0 (○)	3.0 (○)	2.8 (○)
	酸素透過性	6.2	6.3	6.3

9		10		
実施例 4	防曇性能	○	○	○
	ヒートシール強度	2.7 (○)	2.6 (○)	2.6 (○)
	酸素透過性	2.1	2.1	2.1
比較例 1	防曇性能	○	○	○
	ヒートシール強度	1.2 (×)	1.0 (×)	0.9 (×)
	酸素透過性	10	10	10
比較例 2	防曇性能	○	×	×
	ヒートシール強度	3.1 (○)	1.2 (×)	1.0 (×)
	酸素透過性	10	10	10

表 1 つづき

	評価項目	成形 2 日後	成形 1 ヶ月後	成形 6 ヶ月後
比較例 3	防曇性能	○	○	○
	ヒートシール強度	3.2 (○)	1.3 (×)	1.0 (×)
	酸素透過性	10	10	10

単位：ヒートシール強度  $\text{kg}/15\text{mm幅}$ 酸素透過性  $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 

【0034】

【発明の効果】本発明の食品包装用積層体はガスバリア性に優れるとともに、防曇剤が接着剤層に経時的に移行して、基材フィルムとポリオレフィン層の層間接着強度

が低下するという問題がなく、長期にわたって防曇性を維持できるものであり、ウィンナーソーセージ、ハム、生肉等のガス置換包装用フィルムとして非常に有効である。